

Charles University, Faculty of Science
Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta

Ph.D. study program: Macromolecular chemistry
Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie

Summary of the Ph.D. Thesis
Autoreferát disertační práce



**Organic-inorganic polymers – synthesis and characterization of
hybrid polymers and nanocomposites**

**Organicko-anorganické polymery – syntéza a charakterizace
hybridních polymerů a nanokompozitů**

Eng. Katarzyna Depa, MSc.

Supervisor / Školitel:
Dr. Adam Strachota, Ph.D.



Institute of Macromolecular Chemistry, AS CR
Ústav Makromolekulární Chemie, AV ČR, v.v.i.

Prague / Praha 2017

Abstract

In the **first part of this work**, silica **nanoparticles** and alternative or additional filler phases were **incorporated into hydrogels** based on the **temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)** (PNIPAm).

Nano-SiO₂-filled porous PNIPAm hydrogels with an enhanced force response (up to 100 g) to temperature stimuli were obtained by increasing several times the pore wall thickness, which was achieved via reducing the solvent (porogen) content during the gels' cryo-synthesis. A similar optimization of the force response was also carried out for analogous gels reinforced by nano-TiO₂, in which the reinforcing effect of the filler is weaker.

Partial intercalation of amylopectin starch into divinyl-crosslinked bulk as well as porous PNIPAm gels several times improved their extensibility. In case of starch-rich bulk gels, a very fast and extensive one-way deswelling in response to increased temperature was achieved (re-swelling upon cooling is much slower), which is attributed to specific properties of the starch-PNIPAm interface. In doubly-filled bulk PNIPAm/nano-SiO₂/starch gels, a very strong synergic reinforcing effect of both fillers is observed, due to specific hydrogen bridging between the three phases. Highly porous cryogels based on PNIPAm/nano-SiO₂/starch displayed a highly improved extensibility and toughness.

Very attractive gels displaying a promising potential as actuators or switches responsive to multiple stimuli (electrical current, induction, heat or light) were obtained by incorporating polyaniline (PANI) as second filler into porous PNIPAm/nano-SiO₂ gels. An especial success of this part of work was the selective chemical deposition of PANI exclusively inside of the pore walls of the precursor PNIPAm/nano-SiO₂ gels. In addition to very fast temperature-responsiveness, electrical conductivities as high as 74 000 μS/cm were achieved.

In the **second part of this work**, **organic filler** phases were incorporated into rigid **organic-inorganic matrices** based on polymethylsiloxane networks (chemically related to silica).

Similarly like in case of the above PNIPAm/SiO₂/PANI gels, polyaniline – in this case in the form of microparticles – was employed to lend electrical conductivity to the polysiloxane matrix (good results above 40 wt.% PANI), while the mechanical properties of the matrix were preserved. The PANI filler was dispersed either as a colloid during the sol-gel-process of matrix monomers, or it was added as a micro-powder prior to the final cure of the siloxane resin.

An interesting inverse-phase-composite also based on the polysiloxane matrix was filled with polypropylene-oxide-rich epoxy powder. 20–70 wt.% of this filler were incorporated as sacrificial material, in order to obtain SiOC foams as final products via pyrolysis, during which also the matrix underwent a chemical change. Macro-porosities of 35–70 vol.% were obtained, in combination with high SiOC foams' moduli (up to 10 GPa) and compressive strengths (up to 38 MPa).

Keywords: Nanocomposite; hydrogels; thermo-responsive; PNIPAm; cryogel; starch; silica; polyaniline; conducting polymers; silicon oxycarbide; pyrolysis.

Abstrakt

V **první části této práce** byly syntetizovány termo-citlivé **hydrogely na bázi poly(N-isopropylakrylamid)u** (PNIPAm), které byly **vyztuženy nanočásticemi** siliky, resp. alternativními nebo přídavnými fázemi plniva.

Byly připraveny porézní hydrogely PNIPAm plněné nano-SiO₂, které vykazovaly zvýšenou silovou odezvu (až 100 g) na změny teploty. Tohoto výsledku bylo dosaženo několikanásobným zvýšením tloušťky stěn pórů, cestou snížení obsahu rozpouštědla (sloužícího jako porogen) při syntéze. Obdobná optimalizace silové odezvy byla provedena také pro analogické gely vyztužené nano-TiO₂, ve kterých byl ovšem účinek nanoplniva slabší.

Částečná interkalace amylopektinového škrobu do divinyl-síťovaných neporézních i porézních gelů PNIPAm několikanásobně zlepšila jejich roztažnost. V případě neporézních gelů bohatých na škrob bylo dosaženo velmi rychlého a rozsáhlého jednosměrného odtlačení v reakci na zvýšenou teplotu (znovu-nabotnutí po ochlazení pak bylo mnohem pomalejší), což bylo umožněno zvláštními vlastnostmi mezifázového rozhraní škrob-PNIPAm. V neporézních gelech PNIPAm/nano-SiO₂/škrob byl pozorován velmi silný synergický efekt obou plniv, siliky a škrobu, což bylo důsledkem specifického systému vodíkových můstků mezi všemi třemi fázemi v gelu. Vysoce porézní kryogely PNIPAm/nano-SiO₂/škrob vykazovaly značně zlepšenou roztažnost a houževnatost ve srovnání s obdobnými gely bez škrobu.

Gely s velmi atraktivními vlastnostmi a slibnou potenciální aplikací jako aktuátory nebo spínače reagující na více podnětů (elektrický proud, el. indukce, teplo nebo světlo) byly získány zabudováním polyanilinu (PANI) jako druhého plniva do porézních gelů PNIPAm/nano-SiO₂. Značným úspěchem této části práce byla selektivní chemická depozice PANI výlučně uvnitř stěn pórů prekursorových gelů PNIPAm/nano-SiO₂. Kromě velmi rychlé odezvy na teplotu byla dosažena elektrická vodivost až 74 000 μS/cm.

V **druhé části této práce** byly zabudovány organická plniva do rigidních organicko-anorganických matric na bázi polymethylsiloxanových sítí (chemicky blízké příbuzných se silikou).

Podobně jako u výše uvedených gelů PNIPAm/SiO₂/PANI byl polyanilin – v tomto případě ve formě mikročástic – použit za účelem dosažení elektrické vodivosti polysiloxanového kompozitu (dobré výsledky nad 40 hm.% PANI), při současném zachování mechanických vlastností matrice. Plnivo PANI bylo buďto dispergováno jako koloid během sol-gel procesu monomerů matrice, nebo bylo přidáno v podobě mikro-prášku až před konečným vytvrzením siloxanové pryskyřice.

Zajímavý 'inverzní kompozit', rovněž na bázi polysiloxanové matrice, obsahoval jako plnivo epoxidový prášek bohatý na polypropylenoxid. 20 až 70 hm. % tohoto plniva bylo zabudováno jako zanikající templát, aby se pyrolýzou kompozitů získaly SiOC pěny coby finální produkty. Během pyrolýzy přitom prošla chemickou změnou také matrice. U získaných SiOC pěn takto bylo dosaženo makroporozity v rozsahu 35–70 obj. %, v kombinaci s vysokými moduly (do 10 GPa) a pevnostmi v tlaku (až 38 MPa).

Klíčová slova: Nanokompozity; hydrogely; termo-responsivní; PNIPAm; kryogely; silica; škrob; polyanilin; vodivé polymery; oxykarbid křemíku; pyrolýza.

CONTENTS

1	INTRODUCTION.....	4
2	AIMS OF THE THESIS	5
3	RESULTS AND DISCUSSION	6
3.1	Nanocomposites based on PNIPAm gels	6
3.1.1	PNIPAm/SiO ₂ hydrogels with very fast and high-force response to temperature	6
3.1.2	PNIPAm/starch and PNIPAm/starch/SiO ₂ hydrogels with high extensibility and rapid unidirectional bulk deswelling	8
3.1.3	Electrically conductive doubly filled PNIPAm/PANI/SiO ₂ hydrogels as multi-stimuli-responsive smart materials	10
3.2	Microcomposites with the organic-inorganic polysiloxane matrix.....	12
3.2.1	Electrically conductive polysiloxane/PANI microcomposites (blends)	12
3.2.2	Polysiloxane microcomposites with sacrificial epoxy filler as precursor of very strong pyrolytic SiOC foams	13
4	CONCLUSIONS.....	15

OBSAH

1	ÚVOD	16
2	CÍLE PRÁCE	17
3	VÝSLEDKY A DISKUSE	18
3.1	Nanokompozity s matricí PNIPAm	18
3.1.1	Hydrogely PNIPAm/SiO ₂ vykazující velmi rychlou a intenzivní silovou odezvu na teplotní skoky	18
3.1.2	Hydrogely PNIPAm/škrob a PNIPAm/škrob/SiO ₂ vykazující vysokou roztažitelnost a rychlé jednosměrné odbotnání kompaktních (neporézních) vzorků.	20
3.1.3	Vodivé hydrogely PNIPAm/PANI/SiO ₂ se dvěma fázemi plniva – smart materiály schopné odezvy na několik různých vnějších podnětů	22
3.2	Mikrokompozity s organicko-anorganickou polysiloxanovou matricí.....	24
3.2.1	Vodivé mikrokompozity (blendy) polysiloxan/PANI.....	24
3.2.2	Mikrokompozity s polysiloxanovou matricí a s lehko tepelně degradovatelným epoxidovým plnivem coby prekurzory velmi pevných SiOC pěn získaných pyrolýzou	25
4	ZÁVĚRY.....	27
	List of the articles constituting the Thesis / Seznam publikací zahrnutých do disertační práce	28
	References / Literatura	29

1 INTRODUCTION

Polymeric materials in general enjoy a high popularity for decades and they are already present in our everyday life practically at every turn [1,2]. In order to obtain new polymeric materials with highly specific properties, several approaches are being used [2], like the incorporation of filler phases (composite preparation), including nanofillers (nanocomposite preparation), as well as molecular nano-building blocks (the latter are found in so-called hybrid materials). Other popular approaches include the preparation of polymeric blends, copolymers or of entirely new polymers based on novel monomers, including inorganic polymers.

The **inorganic polymers** are defined as “polymers or polymer networks with a skeletal structure that does not include carbon atoms in the backbone” [3]. Traditionally, this definition is narrowed to linear polymers with the backbone composed exclusively of main group elements. The latter group is further divided into homo-chain- and hetero-chain-type, with the latter being more important in applications. The inorganic polymers, among which the polysiloxanes and the polyphosphazenes are the most important, offer some properties not found in organic materials, such as low-temperature-flexibility or non-flammability [4]. Polymers containing inorganic and organic structural segments, e.g. substituted polysiloxanes or polyphosphazenes, are sometimes referred-to as **hybrid polymers**. This term is also applied to copolymers with larger inorganic and organic segments, which represent a transition between copolymers and nanocomposites.

According to IUPAC [5], **composites**, to which also the inorganic-reinforced polymers belong, are defined as “multi-component material comprising multiple, different (non-gaseous) phase domains in which at least one type of phase domain is a continuous phase”. The continuous phase (“matrix”) connects the domains of the dispersed phase (“filler”; this can be of fibre-, layered, or particulate geometry and different size). A distinct group, which attracts a tremendous research interest, are the so-called **nanocomposites**, which are characterized by very small dimensions of the filler domains. They are defined (IUPAC) [3] as multiphase solid materials, in which at least one phase – the nanofiller – has at least one dimension smaller than 100 nm. The nanofillers’ small dimensions leads to their exceptionally high specific surface area and thus to much enhanced interactions with the matrix. Nanofillers are incorporated either as reinforcement, or with the aim of transferring some intrinsic nanofiller properties. An important advantage of nanocomposites is, that the filler size often allows the use of the same processing techniques for the nanocomposites like for the neat matrices [6,7].

Hydrogels are crosslinked polymers swollen with water. They are very popular due to numerous potential applications in fields like food processing, pharmacy, agriculture, medicine, biotechnology, or even electronics. An attractive property of some hydrogels is their ability to act as **smart materials** by generating swelling response to different external stimuli such as temperature, light, *pH*, ionic strength, among others, which opens potential application as actuators (‘artificial muscles’ [8]), but also in bio-separation [9] or drug delivery [10]. Hydrogels based on poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) and its copolymers belong to the most intensively investigated thermo-responsive gels.

In this Thesis, organic-inorganic nanocomposite hydrogels (organic matrix) are in the focus of interest, as well as some related ‘inverse systems’ with rigid inorganic matrix and organic filler. The inorganic and organic filler phases, the size of which ranged from nanometers to sub-millimetre, were incorporated in order to modify mechanical, stimuli-responsive as well as electrical or chemical properties.

2 AIMS OF THE THESIS

This Thesis is dedicated to hybrid organic-inorganic polymers and nanocomposites, based on organic elastomeric matrix and rigid fillers, as well as to ‘inverse systems’ with rigid inorganic matrix and organic filler. The fillers were incorporated in order to achieve mechanical reinforcement, as well as specific electrical or chemical properties.

In the above context, the following aims were pursued in this Thesis:

1) Incorporation of silica nanoparticles and of alternative or additional filler phases into polyacrylate hydrogels based on poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm):

- optimization of the reinforcing effect of the silica nanofiller and of the force response of the temperature-sensitive PNIPAm hydrogels
 - testing titanium dioxide as replacement of nano-silica in the strongest gels
- incorporation of starch as alternative or additional hydroxyl-functional (hydrogen bridging) filler in the PNIPAm gels
 - comparison of reinforcing effect of nano-silica and starch
 - comparison of the effects of both fillers on swelling behavior
- incorporation of polyaniline (PANI) as a conductive reinforcement (also able of hydrogen bridging) into the fast thermo-responsive PNIPAm gels
 - optimization of swelling response to temperature, as well as of electrical conductivity

2) Incorporation of organic fillers into rigid inorganic matrices based on polysiloxane:

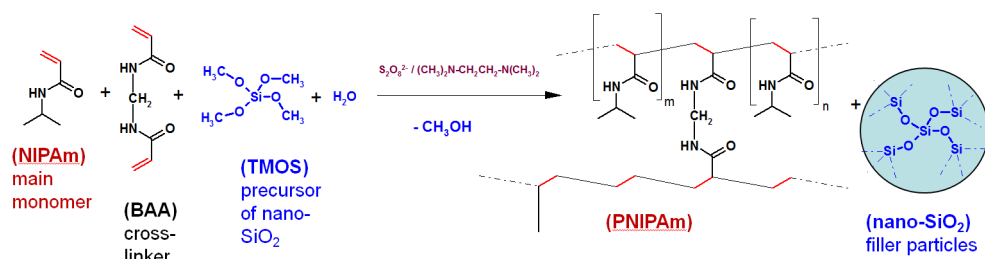
- preparation of conductive polysiloxane/polyaniline composites
- incorporation of an epoxy network phase as porogen in a polysiloxane matrix.

3 RESULTS AND DISCUSSION

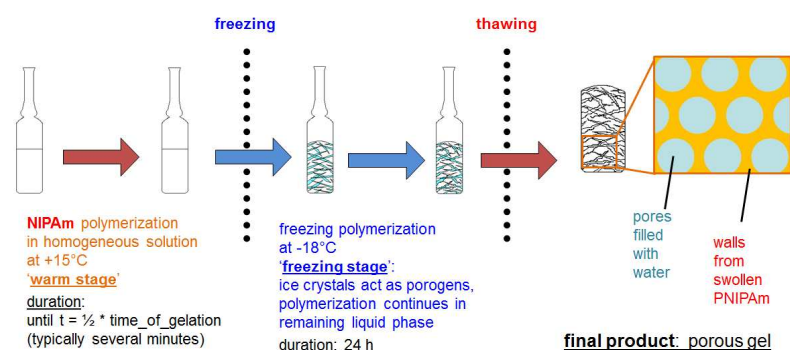
3.1 Nanocomposites based on PNIPAm gels

3.1.1 PNIPAm/SiO₂ hydrogels with very fast and high-force response to temperature

Highly porous poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) hydrogels filled with nano-SiO₂, which are known to display a very fast swelling response to temperature jumps, were obtained according to **Scheme 1**. The porous structure was obtained by applying the temperature program shown in **Scheme 2**, via cryo-polymerization, during which solvent (water) ice crystals served as porogen.



Scheme 1: Synthesis of PNIPAm/SiO₂ nanocomposite gels via radical polymerization of NIPAm and simultaneous formation of nano-silica via sol-gel process of tetramethoxysilane (TMOS).



Scheme 2: Temperature regime of the cryogenic pore generation during the gel synthesis.

In this part of work, the moduli, as well as the force response of the gels to temperature stimuli, were optimized. This was done by increasing the pore wall thickness from 5–10 μm to 20 μm and more (**Fig. 1**), via reducing the content of solvent (porogen) during the cryogenic synthesis of the gels. The thicker pore walls raised the gels' moduli up to 7 times. Also the silica nanofiller content (distribution see **Fig. 1f**) was varied in order to strengthen the gels.

The porous gels prepared at different concentrations display nearly unchanged amplitudes of the swelling response to temperature (ratio of maximum to minimum swelling degree, equal to ca. 2.5, see **Fig. 2a**), although the absolute values of swelling degree strongly decrease at the highest concentrations. The rate of response to temperature jumps (**Fig. 2b**) is somewhat slowed-down in the stiffest gels, but most of their force response still occurs very quickly, in 15–20 s.

The setup of the force response experiment is shown in **Fig. 2c**: If the swelling change is blocked in at least one direction, a considerable force response results. As result of pore wall thickness increase, the maximum force response rose from 0.3 N to more than 1 N ($\equiv 100$ g) per ca. 1 cm² of gel surface

(Fig. 2d). Interestingly, in all the studied gels, the force response (Fig. 2d) was ca. 3 times faster than the unconstrained volume response (Fig. 2b).

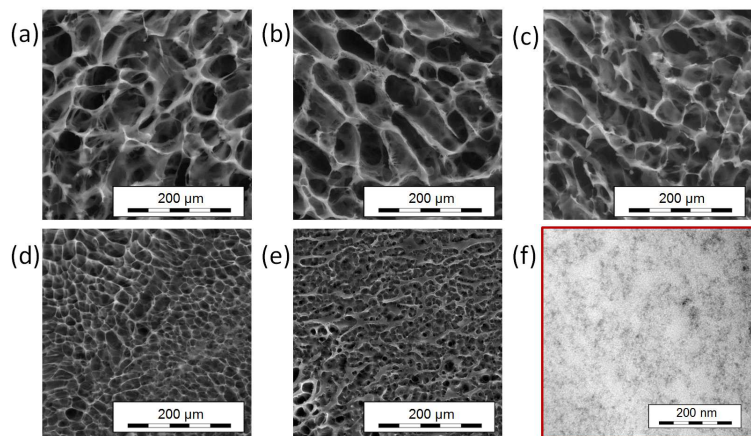


Fig. 1: SEM microphotographs illustrating the porous structure of samples synthesized at 10 (a), 14 (b), 17 (c), 20 (d) and 23 wt.% (e) of monomer; (f) TEM image of nano-silica (8 wt. %) distribution in the pore walls.

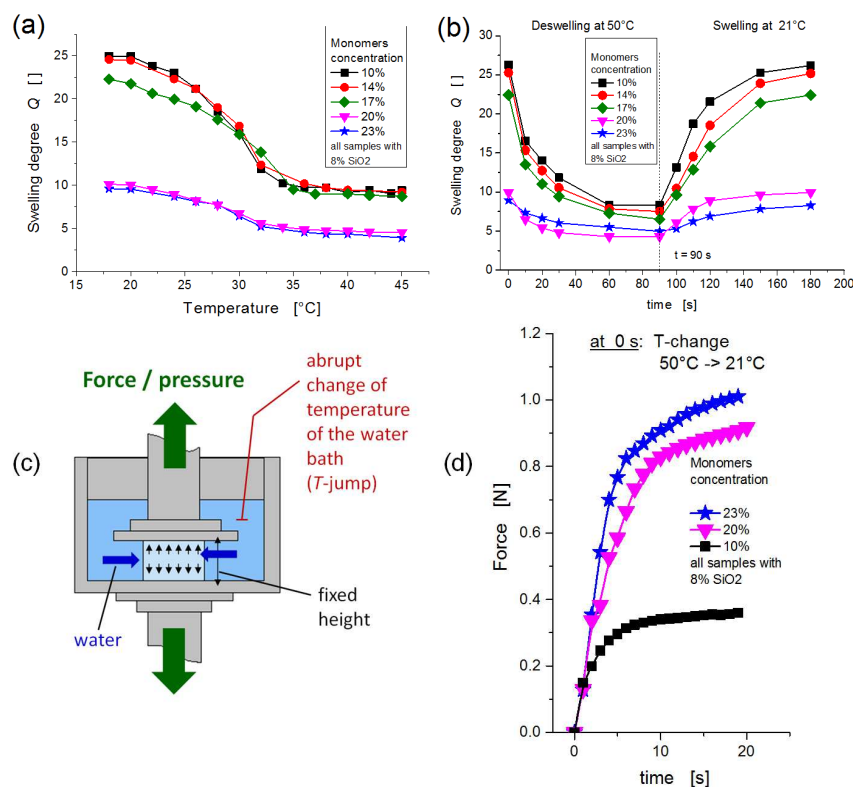
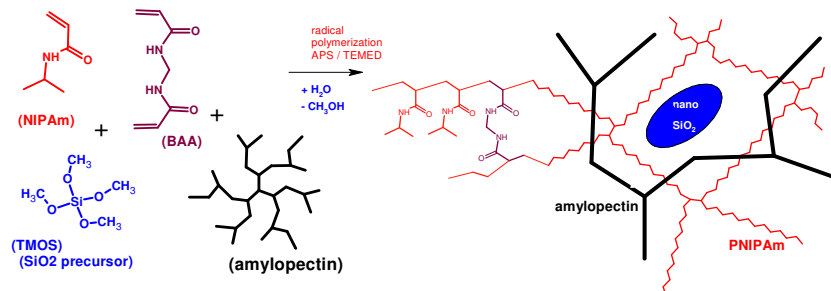


Fig. 2: (a) Temperature dependence of swelling degree for hydrogel samples prepared at different monomer concentrations; (b) deswelling / re-swelling kinetics of the same samples; (c) experiment setup of the force response test; (d): force responses (in N) of the hydrogels synthesized at different monomer concentrations to temperature jump from 50°C to 21°C .

A similar optimization of the moduli and temperature-response was also carried out for analogous PNIPAm gels reinforced by titania, in which, however, the reinforcing effect of the filler was found to be weaker.

3.1.2 PNIPAm/starch and PNIPAm/starch/SiO₂ hydrogels with high extensibility and rapid unidirectional bulk deswelling

Divinyl-crosslinked bulk and porous PNIPAm/starch gels were prepared according to **Scheme 3** (the porosity was generated in the same way like in **Scheme 2**). Starch was incorporated at contents between 4 and 30 wt.% in dry gel, while nano-SiO₂ was incorporated into some of the gels at the loading of ca. 6 wt.% in dry gel.



Scheme 3: Synthesis of the hybrid PNIPAm-SiO₂-starch gels.

The porous structure of a starch-filled gel is shown in **Fig. 3a** and compared with a starch-free gel (**Fig. 3b**). The starch-rich domains sized somewhat less than one micrometer are clearly visible by optical microscopy (**Fig. 3a**).

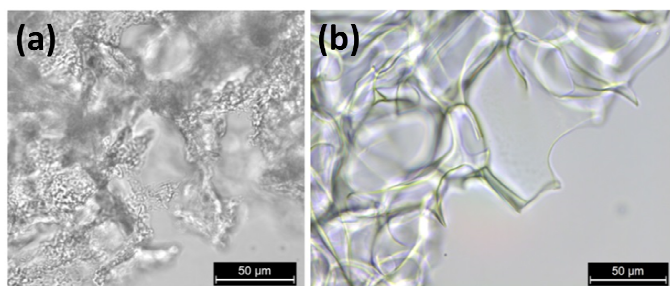


Fig. 3 Light microscopy images of: (a) a porous PNIPAm-6%SiO₂-30%Starch gel with well visible starch domains sized ca. 1 µm and (b) of its starch-free analogue (no starch ‘granules’).

In case of doubly filled bulk PNIPAm/SiO₂/starch gels, a very strong synergic reinforcing effect of both fillers is observed (moduli in **Fig. 4a**), due to specific hydrogen bridging between the three involved phases (see **Fig. 4b**): strong interactions silica-PNIPAm, silica-starch, moderate interaction starch-PNIPAm, in combination with PNIPAm-starch intercalation.

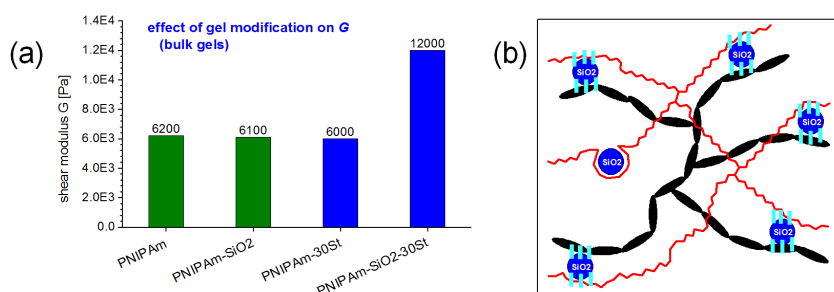


Fig. 4: (a) Moduli of the bulk (non-porous) gels studied in this work: effect of the incorporation and combination of the fillers in the PNIPAm bulk gel; (b) synergy between the reinforcing phases of intercalated starch (black) and of nano-SiO₂ (blue) in the PNIPAm matrix (red).

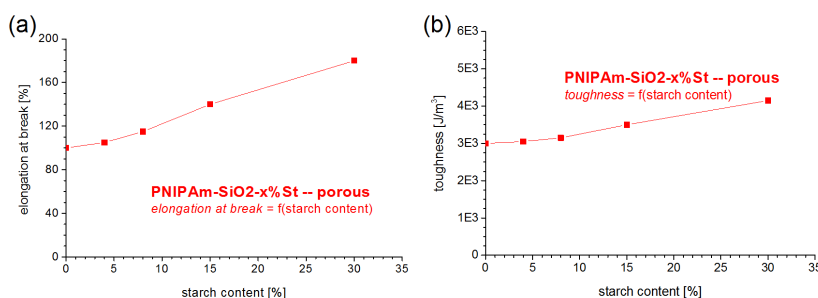


Fig. 5: Tensile properties of the porous PNIPAm-SiO₂-starch gels: (a) effect on elongation at break caused by the incorporation of increasing starch amounts into the gels; (b) dependence of the tensile toughness on the starch loading.

Incorporation (and partial intercalation) of amylopectin starch into the bulk and porous silica-filled and silica-free PNIPAm gels several times improved their extensibility and toughness (see **Fig. 5**). Intercalating branched starch molecules namely enforce a less crosslinked but more regular PNIPAm network mesh with wider loops, in place of the irregular network normally obtained by divinyl-crosslinking of PNIPAm (see Thesis). This effect brings about the improvement of tensile properties.

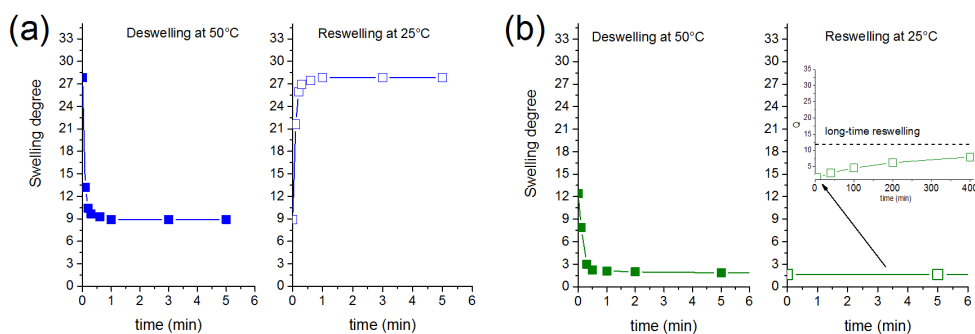
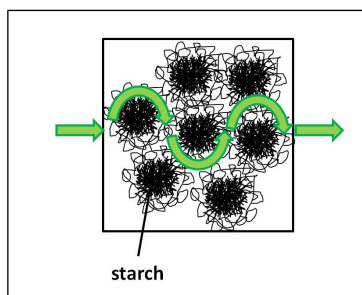


Fig. 6: Temperature-induced deswelling and re-swelling: (a) of the porous PNIPAm-6%SiO₂-30%starch gel; (b) of its bulk analogue.

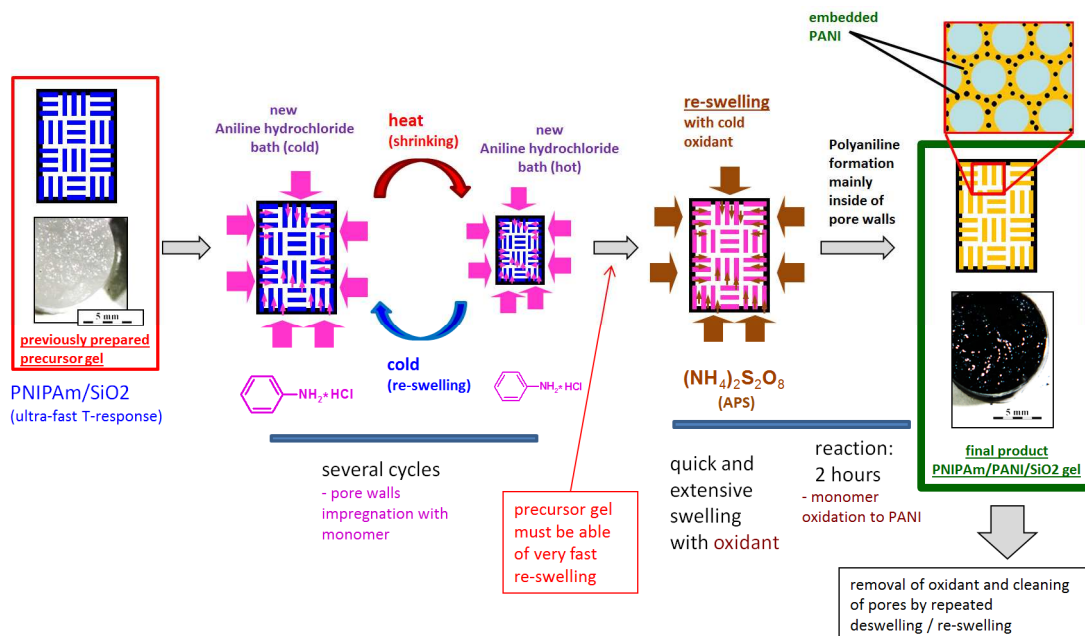
The porous PNIPAm/SiO₂/starch gels display very fast deswelling/re-swelling kinetics (**Fig. 6a**; the SiO₂-free porous PNIPAm/starch gels display generally unattractive properties). Interestingly, bulk starch-rich gels (**Fig. 6b**) display a very fast and extensive one-way deswelling in response to increased temperature (70% of swelling change in 6 min), while the re-swelling upon cooling is much slower (12–15 h). This might be a very attractive property for drug release applications. The effect is attributed to specific properties of the starch-PNIPAm interface (see **Scheme 4** and Thesis).



Scheme 4: Effect of starch on the kinetics of water escape from deswelling bulk PNIPAm gels: closely neighboring starch-rich domains favor rapid deswelling.

3.1.3 Electrically conductive doubly filled PNIPAm/PANI/SiO₂ hydrogels as multi-stimuli-responsive smart materials

Very attractive hydrogels displaying a potential responsiveness to multiple stimuli were obtained by incorporating polyaniline (PANI) as second filler into porous PNIPAm/SiO₂ gels.



Scheme 5: Two-stage procedure for the impregnation of PNIPAm gels with PANI, which includes cyclic pore wall impregnation with aniline hydrochloride monomer in the first stage, and aniline oxidation to PANI in the second, where the oxidizing ammonium peroxodisulfate solution fills the pores' cavities and diffuses into the pore walls.

An especial success of this part of work was the selective chemical deposition of PANI exclusively inside of the pore walls of the precursor porous PNIPAm/SiO₂ gels (these precursors were obtained according to **Scheme 1** and **Scheme 2**). The selective PANI deposition was achieved by a relatively sophisticated two-step impregnation route shown in **Scheme 5**, in which the ultra-fast thermo-responsiveness of the porous PNIPAm/SiO₂ precursor was of key importance. The latter was first thoroughly impregnated with the PANI monomer and finally – in the shrunken but monomer-impregnated state – it was subjected to swelling with the oxidizer which generates PANI from its monomer. PANI loadings of 2.5–44 wt. % (in dry gel) were achieved, while the nano-SiO₂ content was 6 wt.% (in the PANI-free part of the dry gel). The selectivity of the PANI deposition is illustrated by the images of the porous structure in **Fig. 7**, where it can be seen, how the pore walls are 'blown' by the PANI filler, while the pore channels remain free.

The doubly filled gels keep the very fast temperature-responsiveness of their precursors: 6–20 s are needed for 75% of the swelling change, see **Fig. 8**. At the highest PANI contents, a high electrical conductivity (up to 74 000 μS/cm) is achieved (**Fig. 9**), as result of PANI phase percolation, which occurs between 20 and 44 wt.%.

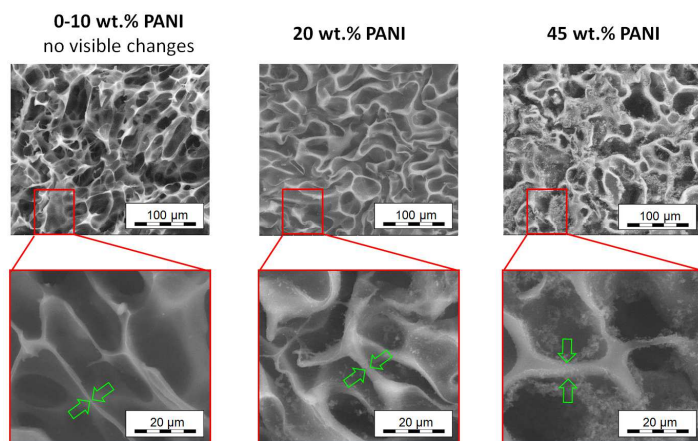


Fig. 7: Effect of the PANI filler, incorporated by the two-step impregnation, on the porous structure of the PNIPAm/SiO₂/PANI gels: (a),(d) gels with 0, 2.5 and 10% PANI display identical appearance (10% PANI shown); (b),(e) 20% PANI; (c),(f) 44% PANI.

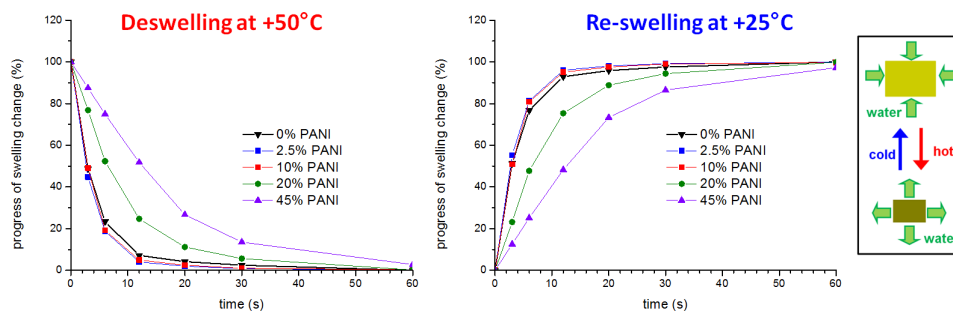


Fig. 8: (a) Kinetics of swelling response to a temperature jump between 25 and 50 °C and vice versa for porous PNIPAm/SiO₂ gels filled with increasing amounts of PANI (0 – 44%); the Y axis indicates the degree of completion of the swelling change in %.

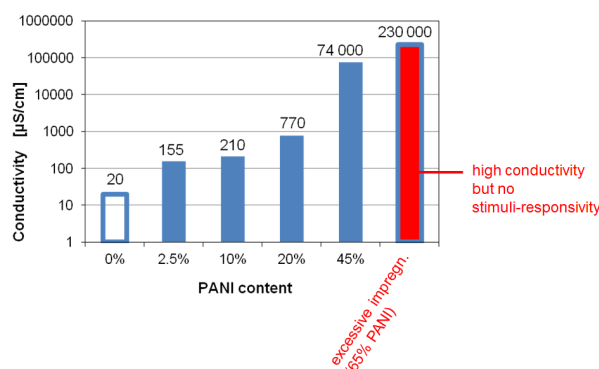


Fig. 9: Conductivity (logarithmic scale) of the PNIPAm/SiO₂/PANI gels, as function of increasing PANI amounts; for comparison, the conductivity of the gel impregnated with PANI via the ‘simple’ route is also shown.

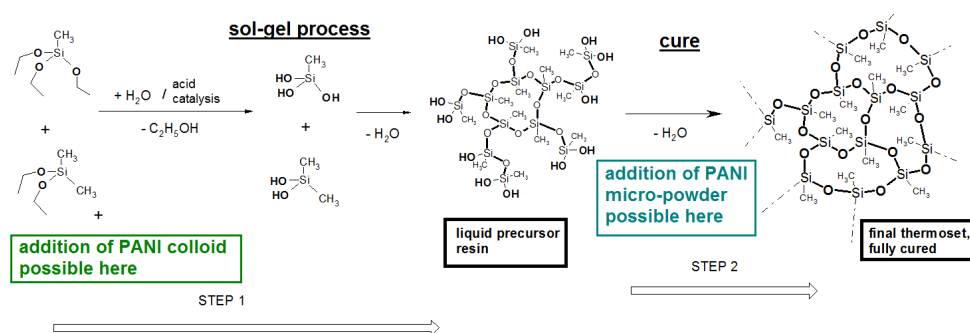
The obtained PNIPAm/SiO₂/PANI gels are of interest as potential actuators (generating movement or pressure change), because of their ultra-fast volume changes, which can be triggered by ohmic- or by induction heating (remote triggering in the latter case), as well as in the function of ‘smart’ electrical switches controlled by heating/cooling (shrinking and expanding conductive element).

3.2 Microcomposites with the organic-inorganic polysiloxane matrix

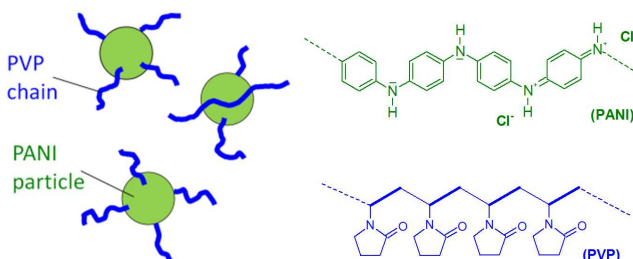
3.2.1 Electrically conductive polysiloxane/PANI microcomposites (blends)

In the second part of this work, organic filler phases were incorporated into rigid inorganic matrices ('inverse composites') based on polymethylsiloxane networks, in order to introduce specific electrical or chemical properties.

In the polymethylsiloxane/PANI micro-composites, the PANI filler was employed to lend electrical conductivity to the matrix, similarly like in case of the above PNIPAm/SiO₂/PANI gels. The micro-composites were prepared according to **Scheme 6**: The PANI filler was dispersed either as a colloid (see **Scheme 7**) during the sol-gel-process of matrix monomers (up to 9 wt.% of PANI), or it was added ('blending') as a micro-powder (30–50 wt.% PANI) prior to the final cure of the siloxane resin.



Scheme 6: Synthesis of the polysiloxane matrix, into which the PANI filler was incorporated either as colloid added to the monomers mixture prior to their sol/gel process, or as micro-powder added to the liquid (precursor) siloxane resin prior to its final cure; the acid catalysis is either achieved by the added PANI colloid, or in its absence by diluted sulfuric acid.



Scheme 7: Stabilization of polyaniline colloid with polyvinylpyrrolidone.

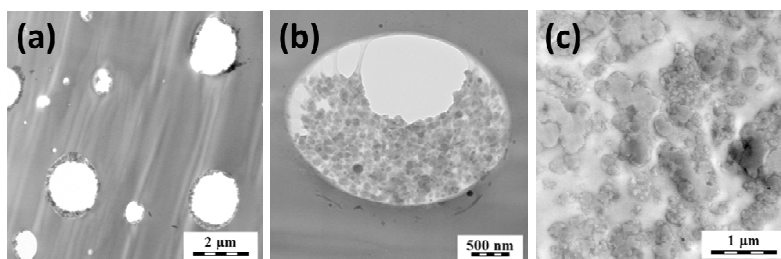
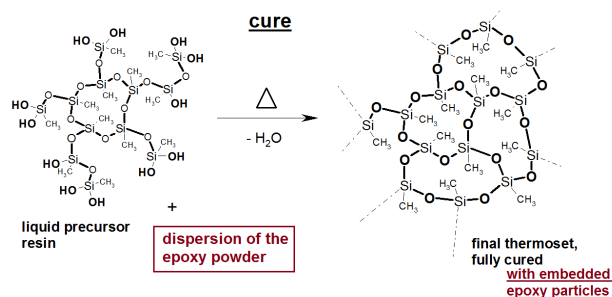


Fig. 10: TEM images of (a) the 'homogeneously prepared' polysiloxane/PANI composite with broken-off polyaniline domains, (b) of a nearly intact PANI domain in the mentioned composite, consisting of aggregated polyaniline nanoparticles; (c) of the composite prepared by the 'heterogeneous route' by blending the polysiloxane resin T2D1 with PANI.

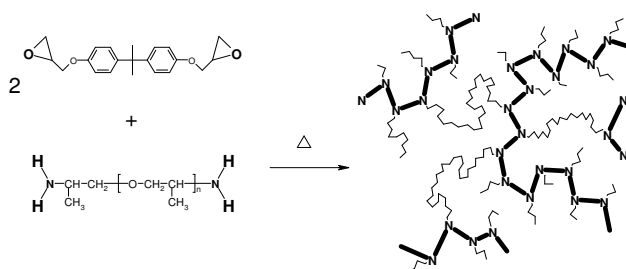
Both methods led to composites with evenly distributed filler (see **Fig. 10**), although the nanoparticulate PANI colloid aggregated to regular micrometer-sized domains in case of the first method (**Fig. 10a,b**). However, only the second (blending) method, which allowed for high PANI loadings, yielded electrically conductive composites. Filler percolation was achieved at 40 and more wt.% of PANI: conductivities of 20 000–70 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ were reached, depending on the cure temperature. The micro-composites generally retained the thermo-mechanical properties of the respective polysiloxane matrices.

3.2.2 Polysiloxane microcomposites with sacrificial epoxy filler as precursor of very strong pyrolytic SiOC foams

Polysiloxane/epoxy micro-composites were synthesized in a similar way like the highly-filled polysiloxane/PANI systems (see **Scheme 8**). In this case, the chemical properties of the filler phase, a polypropylene-oxide-rich epoxy network (see **Scheme 9**), were of main interest, namely its nearly quantitative thermal degradation to gaseous products (sacrificial filler). The composites served as precursors to purely inorganic SiOC foams obtained by pyrolysis.



Scheme 8: The preparation of the polysiloxane/epoxy composite: cure of the liquid siloxane resin to an infinite network, in presence of filler particles consisting of the epoxy network shown in **Scheme 9**.



Scheme 9 Synthesis and structure of the sacrificial filler, the DGEBA-D2000 epoxy network, a prominent part of which are the easily thermo-degradable polyoxypropylene chains of the D2000 component.

The finely powdered epoxy filler was incorporated at 20–70 wt.%, and the obtained polysiloxane/epoxy composites (morphology: see **Fig. 11**) were subsequently pyrolysed at temperature gradually rising up to 1000 $^{\circ}\text{C}$, so that besides filler ‘vaporization’, also the matrix underwent chemical transformation into the nano-segmented purely inorganic SiOC glass.

As final products, SiOC foams with macro-porosities (see **Fig. 11c**) of 35–70 vol.% (densities: 1.31–0.62 g/cm³) were obtained, in combination with high moduli (up to 10 GPa) and compressive strengths (up to 38 MPa, see **Fig. 12**).

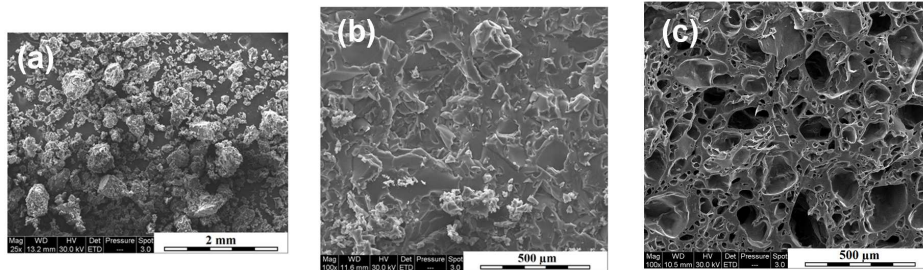


Fig. 11: SEM images of: (a): grains of the DGEBA-D2000 sacrificial epoxy filler, as obtained by mechanical grinding; (b): fracture surface of the polysiloxane/epoxy composite with 50 wt.% of DGEBA-D2000; (c): pore structure of the SiOC foam „E50“ obtained by pyrolysis of the latter composite.

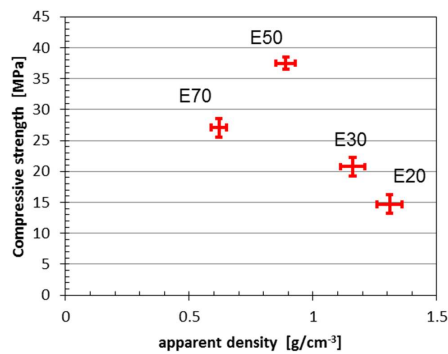


Fig. 12: Compression strength of the SiOC foams E20, E30, E50 and E70 as function of their apparent density.

4 CONCLUSIONS

In the **first part of this work**, the **temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) hydrogels** were modified by incorporating **silica nanoparticles** and alternative or additional filler phases.

- The force response of porous PNIPAm/SiO₂ gels to temperature jumps was optimized, raising it from 0.3 N to more than 1 N ($\equiv 100$ g) per cm² of gel surface; this was achieved by increasing the pore wall thickness, via increasing the monomer content during the cryogenic gel synthesis; the thicker pore walls (up to 4-times) raised the gels' moduli up to 7 times; interestingly, in all cases, the force response was ca. 3 times faster than the unconstrained volume response;
 - a similar optimization of the force response was also carried out for analogous PNIPAm gels filled with titania, in which the reinforcing effect of the filler is weaker.
- Incorporation (and partial intercalation) of amylopectin starch into bulk and porous divinyl-crosslinked PNIPAm gels several times improved their extensibility and toughness, because the intercalating branched starch molecules enforce a less crosslinked but more regular PNIPAm network mesh; in bulk gels both fillers display a very strong synergic reinforcing effect; in case of starch-rich bulk gels, a very fast and extensive one-way deswelling was achieved (70% of swelling change in 6 min), while the re-swelling was much slower (12–15 h); this might be an **attractive property for drug release applications**; the effect is attributed to the starch-PNIPAm interface.
- Very attractive hydrogels displaying a potential responsiveness to multiple stimuli were obtained by incorporating polyaniline (PANI) as second filler into porous PNIPAm/SiO₂ gels; an especial success was the selective chemical deposition of PANI exclusively inside of the pore walls of the precursor gels; this was achieved by a two-step impregnation; the doubly filled gels keep the very fast temperature-responsiveness of their precursors (6 s for 75% of the swelling change), while achieving electrical conductivities up to 74 000 μ S/cm; the gels are of interest as potential actuators as well as smart electrical switches.

In the **second part of this work**, **organic filler** phases were incorporated into rigid **inorganic matrices** ('inverse composites') based on polymethylsiloxane networks, in order to introduce specific electrical or chemical properties.

- In the polymethylsiloxane/PANI micro-composites, the PANI filler was employed to lend electrical conductivity (20 000–70 000 μ S/cm) to the matrix, which was achieved at 40 and more wt.% of PANI; PANI was dispersed either as a colloid (up to 9 wt.%) or as a micro-powder (30–50 wt.%); the micro-composites retained the thermo-mechanical properties of the polysiloxane matrices.
- Polysiloxane/epoxy micro-composites were synthesized by blending polysiloxane matrix (prior to its cure) with polypropylene-oxide-rich epoxy network; the composites served as precursors to purely inorganic SiOC foams obtained by pyrolysis; the smooth and nearly quantitative thermal degradation of the filler to gaseous products was of key importance; macro-porosities of 35–70 vol.% were obtained in the final products, in combination with high compressive strengths (up to 38 MPa).

1 ÚVOD

Polymerní materiály se již celá desetiletí těší vysoké popularitě a setkáváme se s nimi v našem každodenním životě prakticky na každém kroku [1,2]. Za účelem získání nových polymerních materiálů o vysoce specifických vlastnostech jsou voleny různé postupy [2], jako je zabudování fáze plniva (příprava kompozitů), včetně nanoplňiv (příprava nanokompozitů) nebo molekulárních strukturních nano-bloků (v tzv. hybridních materiálech). Jiné populární metody zahrnují přípravu polymerních blendů, kopolymerů, nebo zcela nových polymerů založených na nových monomerech, včetně anorganických polymerů.

Anorganické polymery jsou definovány jako "polymery nebo polymerní síť se strukturou, která neobsahuje atomy uhlíku v hlavních řetězcích" [3]. Tradičně je ovšem tato definice zužována na polymery lineární, jejichž hlavní řetězec je složený výlučně z prvků hlavních skupin. Tuto užší skupinu pak lze dále rozdělit na polymery s homo-atomovými a s hetero-atomovými řetězci, z nichž ty druhé jsou důležitější v aplikacích. Anorganické polymery, mezi nimiž jsou nejdůležitější polysiloxany a polyfosfazen, nabízejí některé vlastnosti, které nejsou přítomny v organických materiálech, jako je flexibilita při nízké teplotě nebo nehořlavost [4]. Polymery obsahující anorganické a organické strukturní segmenty, např. substituované polysiloxany nebo polyfosfazen, jsou někdy také označovány jako **hybridní polymery**. Tento termín je často aplikován také na kopolymer s většími anorganickými a organickými segmenty, které představují přechod mezi kopolymerem a nanokompozitem.

Podle IUPAC [5] jsou **kompozity**, ke kterým patří také anorganicky vyztužené polymery, definovány jako "vícesložkové materiály obsahující více vzájemně odlišných (nikoliv plynných) fázových domén, ze kterých je alespoň jedna fáze kontinuální". Kontinuální fáze ("matrice") spojuje domény disperzní fáze ("plnivo", to může být vláknité, vrstevnaté nebo částicové geometrie a různé velikosti). Specifickou skupinou, která přitahuje obrovský výzkumný zájem, jsou tzv. **nanokompozity**, které jsou charakterizovány velmi malými rozměry domén plniva. Jsou definovány (IUPAC) [3] jako vícefázové pevné materiály, ve kterých alespoň jedna fáze – nanoplňivo – má alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. Malé rozměry nanoplňiva vedou k jeho mimořádně vysokému specifickému povrchu a tím k velmi efektivním mezifázovým interakcím s maticí. Nanoplňiva jsou zabudována buď za účelem mechanického vyztužení, nebo s cílem přenést některé jejich vnitřní vlastnosti na matici. Zásadní výhodou nanokompozitů je, že velikost plniva často umožňuje použití stejných technik zpracování pro nanokompozity jako pro čisté matrice [6,7].

Hydrogely jsou sesíťované polymery nabotnané vodou. Jsou velmi populární díky řadě potenciálních aplikací v oborech jako je potravinářství, výroba léků, zemědělství, medicína, biotechnologie nebo dokonce i elektronika. Atraktivní vlastností některých hydrogelů je jejich schopnost působit jako **inteligentní materiály** reagující změnou nabotnění (objemu) na různé vnější podněty, jako např. teplotu, světlo, *pH*, nebo iontovou sílu, což otevírá potenciální aplikace jako aktuátory ("umělé svaly" [8]), ale také při bio-separaci [9], nebo při uvolňování léčiv [10]. Hydrogely na bázi poly(N-izopropylakrylamidu) (PNIPAm) a jeho kopolymerů patří k nejintenzivněji zkoumaným termocitlivým gelům.

V této disertaci jsou středem pozornosti organicko-anorganické nanokompozitní hydrogely (s organickou maticí), jakož i některé příbuzné "inverzní systémy" s tuhou anorganickou maticí a s organickým plnivem. Anorganické a organické fáze plniva, jejichž velikost se pohybovala v rozmezí od nanometrů do sub-milimetru, byly zabudovány za účelem modifikace mechanických, elektrických nebo chemických vlastností, jakož i odezvy na vnější podněty.

2 CÍLE PRÁCE

Tato disertace se věnuje syntéze hybridních organicko-anorganických polymerů a nanokompozitů, založených na organické elastomerní matici a tuhých plnivech, jakož i "inverzním systémům" s touhou anorganickou maticí a organickým plnivem. Plniva byla zabudována za účelem dosažení mechanického vyztužení, jakož i specifických elektrických nebo chemických vlastností. Ve výše uvedeném kontextu byly v této práci sledovány následující cíle:

1) Zabudování nanočástic oxidu křemičitého a alternativních resp. dodatečných plniv do polyakrylátových hydrogelů na bázi poly(N-izopropylakrylamidu) (PNIPAm):

- optimalizace vyztužujícího účinku nano-siliky a silové odezvy termo-citlivých hydrogelů PNIPAm
 - testování oxidu titaničitého coby náhrady za nano-siliku v nejtěžších gelech
- zabudování škrobu jako alternativního resp. dodatečného plniva s hydroxylovými funkčními skupinami (vodíkové můstky) do gelů PNIPAm
 - porovnání vyztužujícího účinku nano-siliky a škrobu
 - srovnání účinků obou plniv na botnění gelů
- zabudování polyanilinu (PANI) coby vodivého plniva (rovněž schopného tvorby vodíkových můstků) do termo-citlivých gelů PNIPAm rychle reagujících na teplotu
 - optimalizace botnací (objemové) odezvy na teplotu, jakož i elektrické vodivosti

2) Zabudování organických plniv do tuhých anorganických matic na bázi polysiloxanu:

- příprava vodivých kompozitů polysiloxan/polyanilin
- zabudování epoxidové fáze coby porogenu do polysiloxanové matrice.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Nanokompozity s maticí PNIPAm

3.1.1 Hydrogely PNIPAm/SiO₂ vykazující velmi rychlou a intenzivní silovou odezvu na teplotní skoky

Vysoce porézní poly(N-isopropylakrylamid)ové (PNIPAm) hydrogely vyztužené nano-silikou, které jsou známé velmi rychlou botnací odezvou na teplotní skoky, byly syntetizovány podle **Schéma 1**. Porézní struktura byla vytvořena aplikací teplotního programu ukázaného v **Schéma 2**, cestou kryopolymerace, během které ledové krystaly rozpouštědla (vody) sloužily jako porogen.

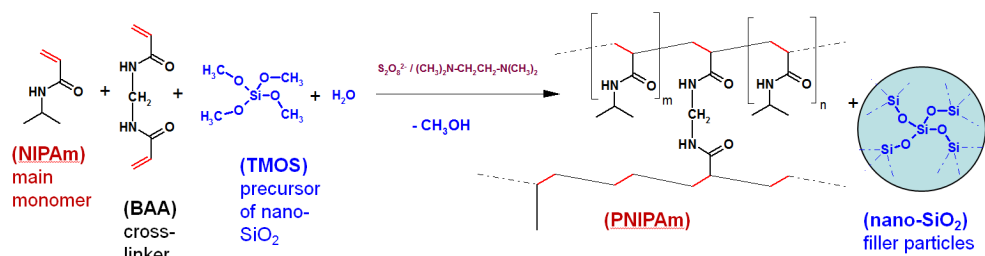


Schéma 1: Syntéza nanokompozitních gelů PNIPAm/SiO₂ cestou radikálové polymerace NIPAm a současné tvorby nanočástic siliky pomocí sol-gel procesu tetramethoxysilanu (TMOS).

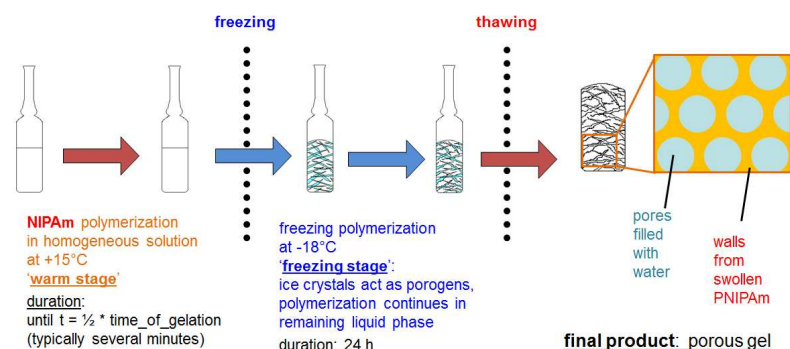


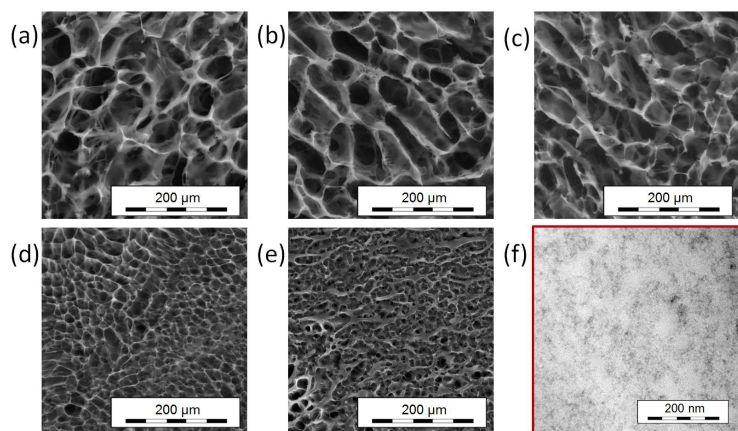
Schéma 2: Teplotní režim kryogenní tvorby pórů během syntézy gelů.

V této části práce byly optimalizovány moduly a silová odezva gelů na teplotní podněty. To bylo provedeno zvětšením tloušťky stěn pórů z 5–10 μm na 20 μm a více (**Obr. 1**), cestou snížení obsahu rozpouštědla (porogenu) během kryogenní syntézy gelů. Silnější stěny pórů zvýšily moduly až 7-krát. Také obsah nanoplňiva SiO₂ (distribuce viz **Obr. 1f**) byl měněn s cílem dodatečně vyztuzit gely.

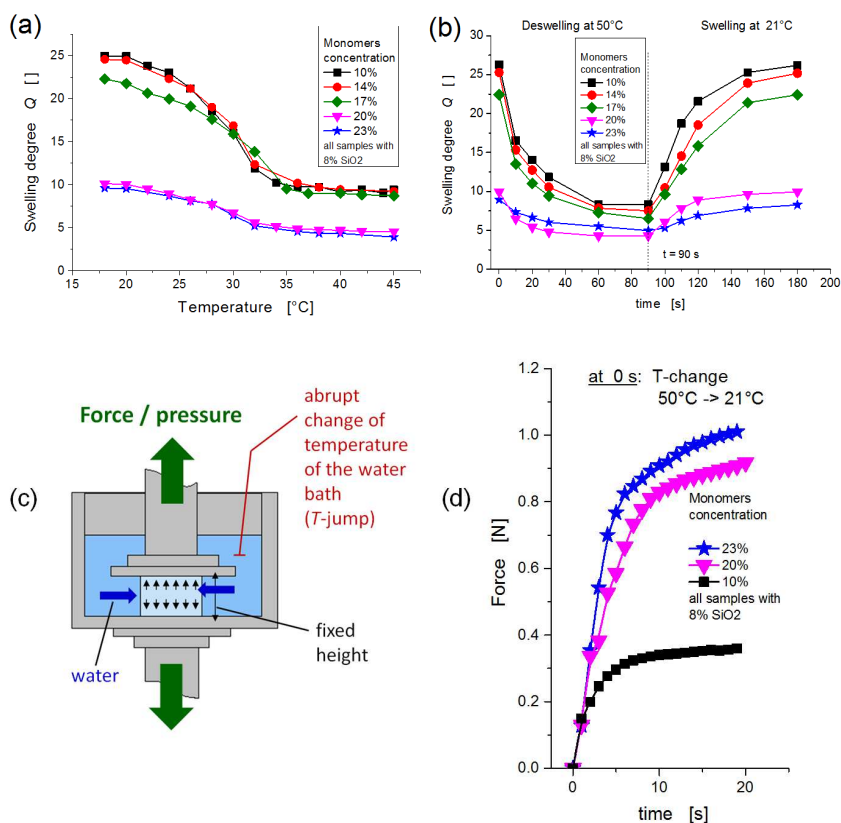
Porézní gely připravené při různých koncentracích vykazují téměř nezměněnou amplitudu botnací odezvy na teplotu (poměr maximálního ku minimálnímu stupni nabotnění, rovný ca. 2.5, viz **Obr. 2a**), i když absolutní hodnoty stupně nabotnění silně klesají při nejvyšších syntézních koncentracích. Rychlost odezvy na teplotní skoky (**Obr. 2b**) je poněkud zpomalená v nejtuzších gelech, ale jejich silová odezva stále probíhá velmi rychle, za 15–20 s.

Uspořádání experimentu měření silové odezvy je znázorněno na **Obr. 2c**: Pokud je rozpínání vzorku při nabotňování blokováno alespoň v jednom směru, výsledkem je značná silová odezva. V důsledku nárůstu tloušťky stěn pórů vzrostla maximální silová odezva z 0.3 N na více než 1 N ($\equiv 100$ g) na ca.

1 cm² povrchu gelu (**Obr. 2d**). Zajímavým výsledkem bylo, že u všech studovaných gelů byla silová odezva (**Obr. 2d**) ca. 3-krát rychlejší než neblokovaná objemová (botnací) odezva (**Obr. 2b**).



Obr. 1: Mikrofotografie SEM ilustrující porézní strukturu vzorků syntetizovaných při 10 (a), 14 (b), 17 (c), 20 (d) a 23 hm. % (e) monomeru; (f) mikrofotografie TEM ukazující distribuci nano-siliky (8 hm. %) ve stěnách pórů.



Obr. 2: (a) teplotní závislost stupně nabotnutí pro vzorky hydrogelů připravené při různých koncentracích monomeru; (b) kinetika odbotnutí / znovu-nabotnutí těchto vzorků; (c) schéma experimentu měření silové odezvy; (d): silová odezva (v N) hydrogelů syntetizovaných při různých koncentracích monomerů na teplotní skok 50 °C → 21 °C.

Podobná optimalizace modulů a odezvy na teplotu byla provedena také pro analogické gely PNIPAm plněné oxidem titaničitým, u nichž je však vyztužující účinek plniva slabší.

3.1.2 Hydrogely PNIPAm/škrob a PNIPAm/škrob/SiO₂ vykazující vysokou roztažitelnost a rychlé jednosměrné odtoknutí kompaktních (neporézních) vzorků.

Divinyl-síťované kompaktní (neporézní) jakož i porézní gely PNIPAm/škrob (a PNIPAm/SiO₂/škrob) byly připraveny dle **Schéma 3** (porozita byla generována obdobným způsobem jako v **Schéma 2**). Bylo zabudováno 4–30 hm.% škrobu (v suchém gelu), a do některých gelů bylo zabudováno 6 hm.% nano-SiO₂ (v suchém gelu).

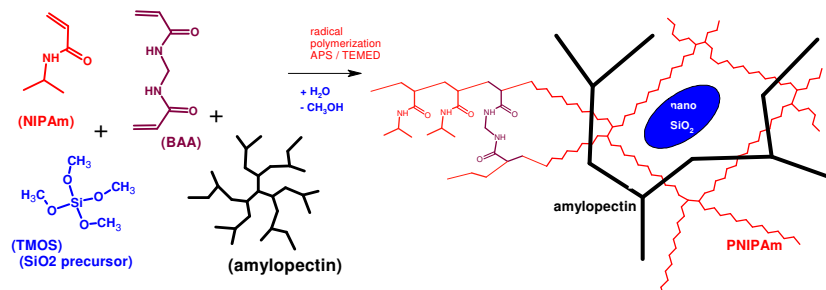
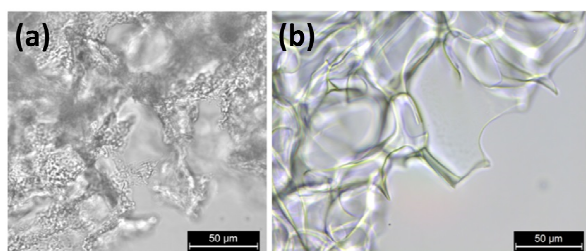


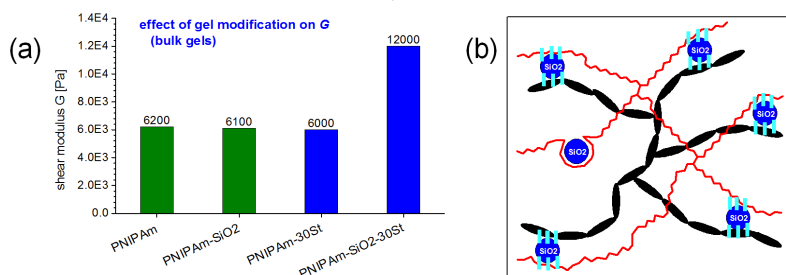
Schéma 3: Syntéza hybridních gelů PNIPAm-SiO₂-škrob.

Porézní struktura gelu obsahujícího fázi škrobu je znázorněna na **Obr. 3a** a porovnána s gelem bez škrobu (**Obr. 3b**). Domény bohaté na škrob o velikosti menší než jeden mikrometr jsou jasně viditelné pomocí optické mikroskopie (**Obr. 3a**).



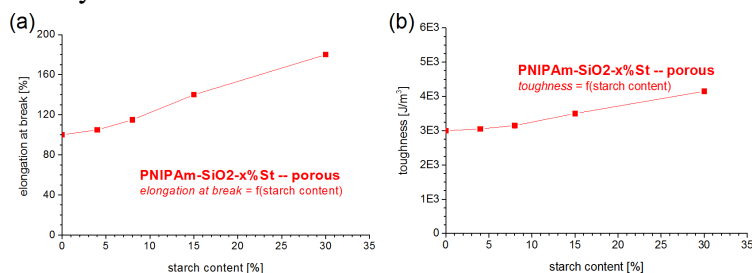
Obr. 3: Snímky světelné mikroskopie: (a) porézního gelu PNIPAm-6%SiO₂-30%škrob s dobře viditelnými doménami škrobu o velikosti ca. 1 μm a (b) analogického gelu bez škrobu (bez škrobových 'granulek').

V případě kompaktních (neporézních) gelů PNIPAm/SiO₂/škrob vykazují obě plniva velmi silný synergický vyztužující účinek (viz moduly na **Obr. 4a**) v důsledku specifické tvorby vodíkových můstků mezi všemi třemi fázemi (viz **Obr. 4b**): silné interakce silika–PNIPAm, silika–škrob, středně silné interakce škrob–PNIPAm, vše v kombinaci s interkalací PNIPAm a škrobu.

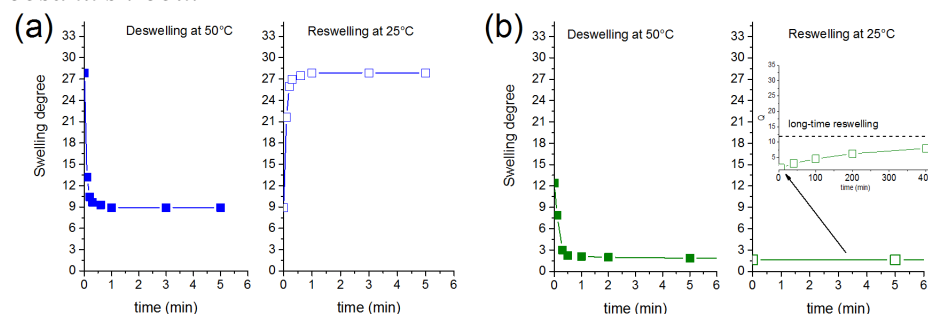


Obr. 4: (a) Moduly kompaktních (neporézních) gelů studovaných v této práci: účinek zabudování a kombinace plniv v kompaktních gelech PNIPAm; (b) synergie mezi vyztužujícími fázemi interkalovaného škrobu (černá) a nano-SiO₂ (modrá) v matrici PNIPAm (červená).

Zabudování (a částečná interkalace) amylopektinového škrobu do kompaktních i porézních gelů PNIPAm, vyztužených nano-silikou, resp. bez siliky, několikanásobně zlepšilo jejich roztažitelnost a houževnatost (viz **Obr. 5**). Interkalující rozvětvené molekuly škrobu totiž podporují vznik méně sesítované, zato však pravidelnější struktury PNIPAm, namísto vysoce nepravidelné síťové struktury typické pro divinyl-síťovaný PNIPAm (viz práce). Tento efekt vysvětluje pozorované zlepšení tahových vlastností.



Obr. 5: Tahové vlastnosti pórzních gelů PNIPAm-SiO₂-škrob: (a) účinek na protažení při přetržení způsobený zabudováním zvyšujících se množství škrobu do gelů; (b) závislost houževnatosti na obsahu škrobu.



Obr. 6: Teplotou vyvolané odboťování a opětovné nabotnutí: (a) pórzního gelu PNIPAm-6%SiO₂-30%škrob; (b) analogického nepórzního gelu.

Porézní gely PNIPAm/SiO₂/ vykazují velmi rychlou kinetiku odboťování / znovu-nabotnutí (**Obr. 6a**; porézní gely PNIPAm/škrob neobsahující SiO₂ obecně vykazují neatraktivní vlastnosti). Zajímavým výsledkem je, že kompaktní gely bohaté na škrob (**Obr. 6b**) vykazují velmi rychlé a rozsáhlé jednosměrné odboťování v reakci na zvýšenou teplotu (70% změny nabotnutí během 6 min), zatímco znovu-nabotnutí po ochlazení je mnohem pomalejší (12- 15 h). Může to být velmi atraktivní vlastnost v aplikacích pro uvolňování léčiv. Efekt je přičítán specifickým vlastnostem fázového rozhraní škrob-PNIPAm (viz **Schéma 4** a práce).

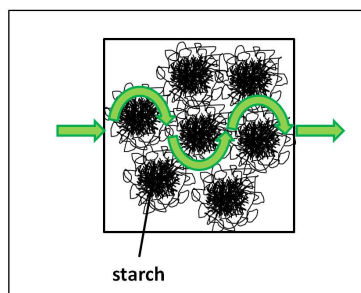


Schéma 4: Vliv škrobu na kinetiku úniku vody z kompaktních (neporézních) PNIPAm gelů: těsně sousedící domény bohaté na škrob pomáhají rychlému odboťování.

3.1.3 Vodivé hydrogely PNIPAm/PANI/SiO₂ se dvěma fázemi plniva – smart materiály schopné odezvy na několik různých vnějších podnětů

Velmi atraktivní hydrogely potenciálně vykazující odezvu na více podnětů byly získány zabudováním polyanilinu (PANI) jako druhého plniva do porézních gelů PNIPAm/SiO₂.

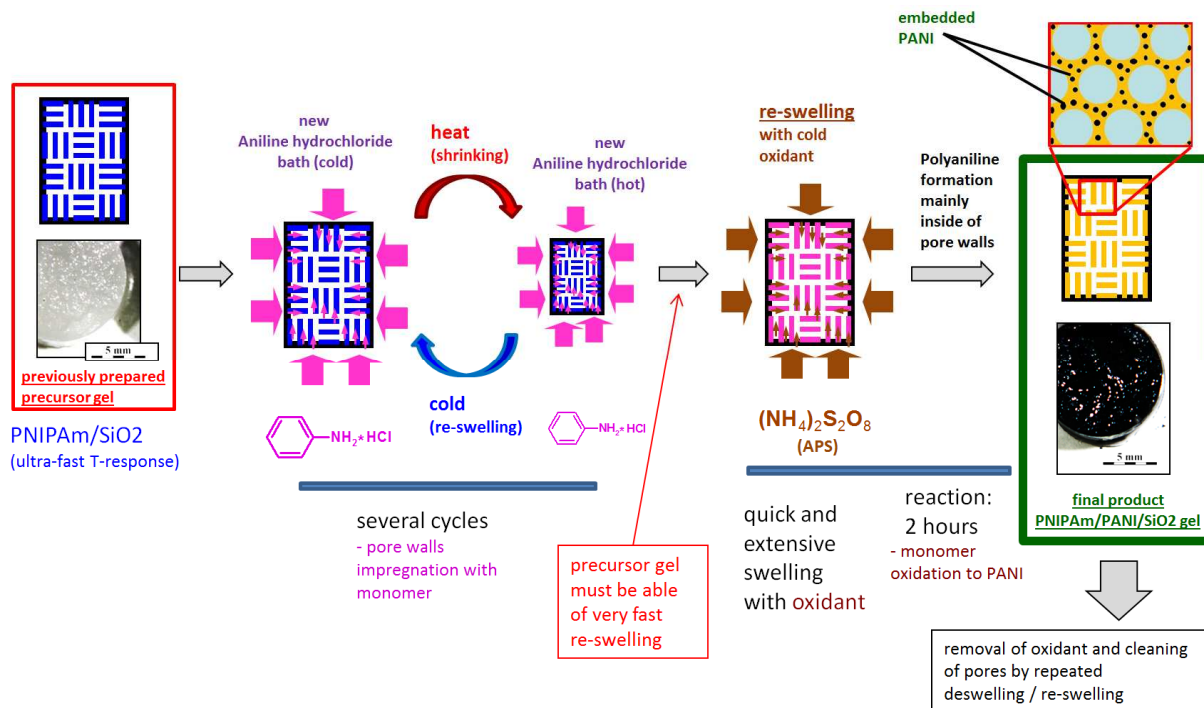
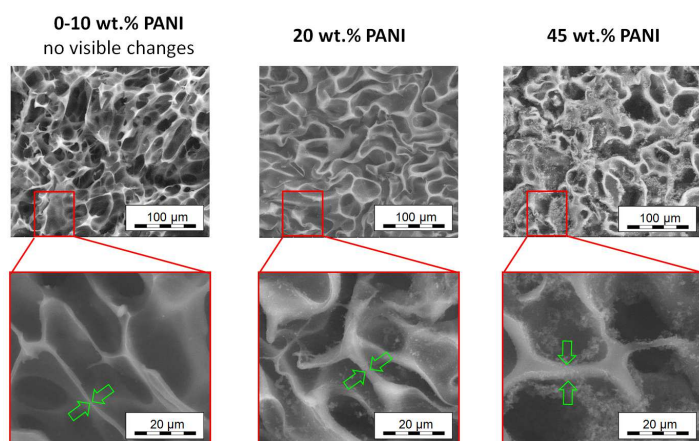


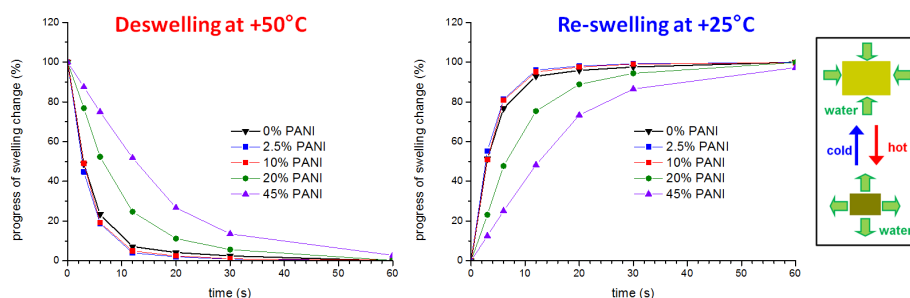
Schéma 5: Dvoustupňový postup impregnace gelů PNIPAm plnivem PANI, který začíná cyklickou impregnační stěnou pórů monomerem anilin hydrochloridem (první stupeň) a pokračuje oxidací anilinu na PANI ve druhém stupni, kde je oxidační roztok peroxodvojsíranu amonného vtahován (nabotnání) do dutin pórů a pak difunduje do stěn pórů.

Významným úspěchem této části práce byla selektivní chemická depozice PANI výlučně dovnitř stěn pórů prekurzorových gelů PNIPAm/SiO₂ (tyto porézní prekurzory byly připraveny dle **Schéma 1** a **Schéma 2**). Selektivní depozice PANI bylo dosaženo poměrně sofistikovanou dvoustupňovou impregnační cestou ukázanou v **Schéma 5**, ve které hrála velmi důležitou roli ultra-rychlá odezva porézního prekurzoru PNIPAm/SiO₂ na teplotu. Prekurzor byl nejprve důkladně impregnován monomerem PANI a nakonec – v odboťnaném avšak impregnovaném stavu – byl vystaven botnání oxidačním činidlem, které generuje PANI z monomeru. Takto bylo docíleno obsahu 2.5–44 hm.% PANI (v suchém gelu), zatímco obsah nano-SiO₂ byl vždy 6 hm.% (v suchém gelu bez PANI). Selektivita depozice PANI je ilustrována snímky porézní struktury v **Obr. 7**, kde je vidět, jak jsou stěny pórů postupně ‘nafukovány’ plnivem PANI, zatímco kanály pórů zůstávají volné.

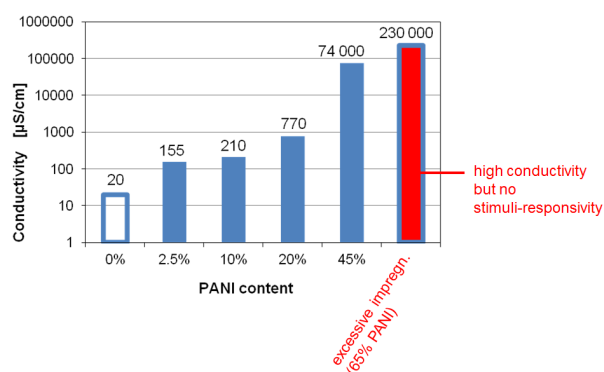
Gely vyztužené SiO₂ a PANI zachovávají velmi rychlou odezvu na teplotu typickou pro své prekurzory: 75% změny nabotnání za 6–20 s, viz **Obr. 8**. Při nejvyšším obsahu PANI je pak dosažena vysoká elektrická vodivost (až 74 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (**Obr. 9**), což je důsledkem perkolace fáze PANI, ke které dochází mezi 20 a 44 hm.%.



Obr. 7: Vliv plniva PANI, zabudovaného dvoustupňovou impregnací, na porézní strukturu gelů PNIPAm/SiO₂/PANI: (a), (d) gely s 0, 2.5 a 10 hm.% PANI vykazují identický vzhled (zobrazeno 10% PANI); (b), (e) gel s 20% PANI; (c), (f) 44% PANI.



Obr. 8: (a) Kinetika odezvy botnání na teplotní skok mezi 25 a 50°C a opačně, pro porézní gely PNIPAm/SiO₂ vyztužené rostoucím množstvím PANI (0 – 44%); osa Y udává relativní změnu stupně nabotnutí v % (100%: finální maximální, 0%: finální minimální nabotnutí).



Obr. 9: Vodivost (logaritmická stupnice) gelů PNIPAm/SiO₂/PANI v závislosti na vzrůstajícím obsahu PANI; pro srovnání je také ukázána vodivost gelu impregnovaného PANI ‘jednoduchou’ cestou.

Vyvinuté gely PNIPAm/SiO₂/PANI jsou zajímavé coby potenciální aktuátory (generující pohyb resp. změnu tlaku) vzhledem k jejich schopnosti k velmi rychlým změnám objemu, které mohou být vyvolány ohmickým nebo indukčním ohřevem (v posledním případě se jedná o ‘ovládání na dálku’), jakož i ve funkci ‘inteligentních’ elektrických spínačů řízených ohřevem/chlazením (smršťující a rozpínací se vodivý prvek).

3.2 Mikrokompozity s organicko-anorganickou polysiloxanovou maticí

3.2.1 Vodivé mikrokompozity (blends) polysiloxan/PANI

V druhé části práce byla zabudovávána organická plniva do rigidních anorganických matic na bázi polymethylsiloxanových sítí ('inverzní kompozity'), s cílem zavedení specifických elektrických nebo chemických vlastností.

V mikro-kompozitech polysiloxan/PANI bylo použito plnivo PANI, za účelem dosažení elektrické vodivosti, podobně jako v případě výše diskutovaných gelů PNIPAm/SiO₂/PANI. Mikrokompozity byly připraveny dle **Schéma 6**: Plnivo PANI bylo dispergováno buď jako koloid (viz **Schéma 7**) během sol-gel procesu monomerů matrice (zabudování až 9 hm.% PANI), nebo bylo přidáno v podobě mikroprášku ('blending'; zabudování 30 až 50 hm.% PANI) před konečným vytvrzením siloxanové pryskyřice.

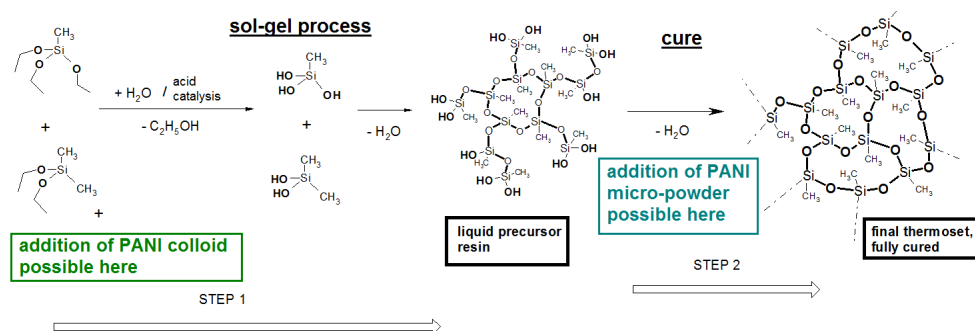


Schéma 6: Syntéza polysiloxanové matrice, do které bylo zabudováno plnivo PANI buďto jako koloid přidáný do směsi monomerů před jejich sol/gel procesem, nebo jako mikro-prášek přidáný k tekuté (prekurzorové) siloxanové pryskyřici před jejím vytvrzením; kyselá katalýza byla dosažena buďto samotným přidáním PANI koloidem, nebo (bez koloidu) zředěnou kyselinou sírovou.

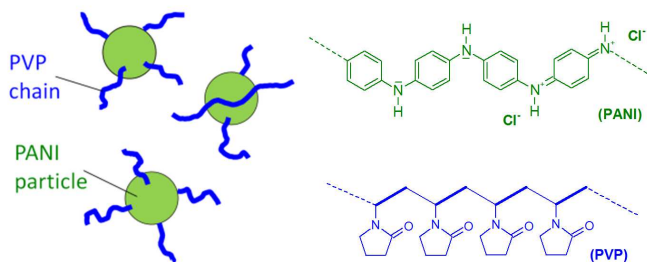
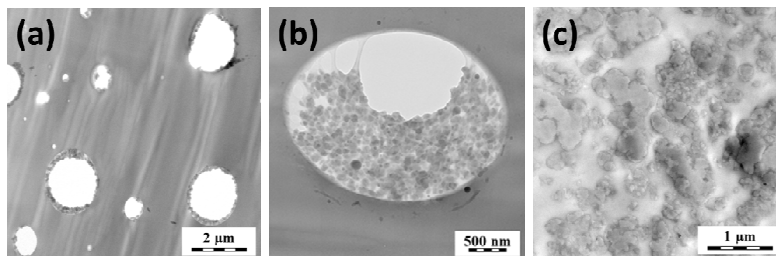


Schéma 7: Stabilizace polyanilinového koloidu pomocí polyvinylpyrrolidonu.



Obr. 10: Snímky TEM (a) 'homogenně připraveného' kompozitu polysiloxan/PANI s vylámanými polyanilinovými doménami; (b) téměř neporušené PANI domény ve zmíněném kompozitu, sestávající z agregovaných polyanilinových nanočástic; (c) kompozitu připraveného 'heterogenní cestou' blendováním polysiloxanové pryskyřice T2D1 s PANI.

Obě testované metody poskytly kompozity s rovnoměrně rozloženým plnivem (viz **Obr. 10**), i když v případě nanočásticového koloidu PANI docházelo k agregaci do pravidelných mikrometrových domén (**Obr. 10a,b**). Nicméně pouze druhá metoda (blending), která umožňuje zabudovat vysoké obsahy PANI, vede k elektricky vodivým kompozitům. Perkolace plniva bylo dosaženo při 40 a více hm.% PANI. V závislosti na teplotě vytvrzení byly pak dosaženy vodivosti v rozsahu 20 000–70 000 $\mu\text{S/cm}$. Mikrokompozity si obecně zachovaly termo-mechanické vlastnosti příslušných polysiloxanových matic.

3.2.2 Mikrokompozity s polysiloxanovou matricí a s lehko tepelně degradovatelným epoxidovým plnivem coby prekurzory velmi pevných SiOC pěn získaných pyrolýzou

Mikro-kompozity polysiloxan/epoxid byly syntetizovány podobným způsobem jako vysoce naplněné systémy polysiloxan/PANI (viz **Schéma 8**). V tomto případě však byly v centru pozornosti chemické vlastnosti fáze plniva, epoxidové sítě bohaté na polypropylenoxid (viz **Schéma 9**), a sice jeho téměř kvantitativní tepelná degradace na plynné produkty (plnivo-templát). Připravené kompozity sloužily jako prekurzory čistě anorganických pěn SiOC, získaných pyrolýzou.

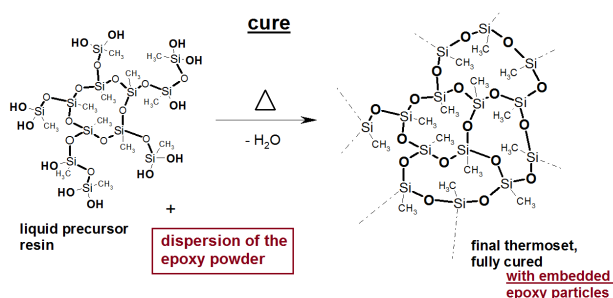


Schéma 8: Příprava kompozitu polysiloxan/epoxid: vytvrzení kapalné siloxanové pryskyřice za vzniku nekonečné sítě, v přítomnosti částic plniva sestávajících z epoxidové sítě znázorněné v **Schéma 9**.

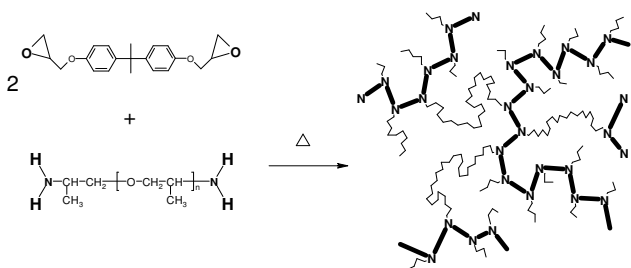
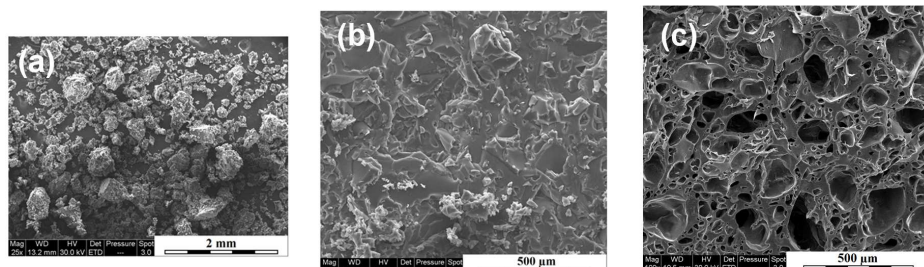


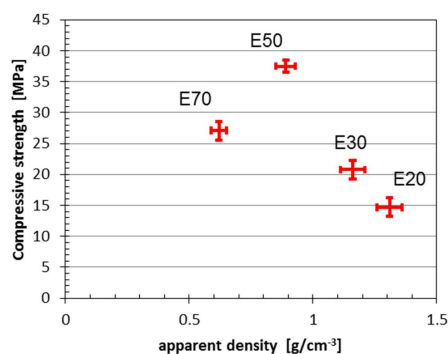
Schéma 9: Syntéza a struktura templátujícího plniva, epoxidové sítě DGEBA-D2000, jejíž prominentní součástí jsou snadno termo-degradovatelné polyoxypropylenové řetězce složky D2000.

Jemně upráškované epoxidové plnivo bylo zabudováno v množství 20–70 hm.% a takto získané kompozity polysiloxan/epoxid (morfologie: viz **Obr. 11**) byly následně pyrolýzovány při teplotě postupně rostoucí až k 1000 °C, takže kromě 'zplynování' plniva také matrice podstoupila chemickou transformaci na nano-segmentované čistě anorganické SiOC sklo.

Jako konečné produkty byly získány SiOC pěny o makroporozitě (viz **Obr. 11c**) 35–70 obj.% (hustoty: 1.31–0.62 g/cm³) v kombinaci s vysokými moduly (až 10 GPa) a pevnostmi v tlaku (až 38 MPa, viz **Obr. 12**).



Obr. 11: Snímky SEM: (a): zrn templátujícího epoxidového plniva DGEBA-D2000 získaných mechanickým třením; (b): lomový povrch kompozitu polysiloxan/epoxid s 50 hm.% DGEBA-D2000; (c): struktura pórů SiOC pěny "E50" získané pyrolýzou posledně uvedeného kompozitu.



Obr. 12: Pevnost v tlaku SiOC pěn E20, E30, E50 a E70 jako funkce jejich zdánlivé hustoty.

4 ZÁVĚRY

V první části této práce byly modifikovány **termo-citlivé poly(N-isopropylakrylamid)ové (PNIPAm) hydrogely** cestou zabudování **nanočástic siliky** a alternativních nebo dodatečných fází plniva.

- Silová odezva porézních gelů PNIPAm/SiO₂ na teplotní skoky byla optimalizována: podařilo se ji zvýšit z 0.3 N na více než 1 N (\equiv 100 g) na cm² povrchu gelu; toho bylo dosaženo zvýšením tloušťky stěn pórů, cestou zvýšení obsahu monomeru během kryogenní syntézy gelů; tlustší stěny pórů (až 4-krát) zvýšily moduly gelů až 7-krát; zajímavým výsledkem bylo, že ve všech případech byla silová odezva ca. 3-krát rychlejší nežli objemová odezva (neblokovaného) gelu;
 - podobná optimalizace silové odezvy byla provedena také pro analogické gely PNIPAm plněné oxidem titaničitým, u nichž je výztužný účinek plniva slabší.
- Zabudování (a částečná interkalace) amylopektinového škrobu do kompaktních jakož i porézních divinyl-síťovaných gelů PNIPAm několikanásobně zlepšilo jejich roztažitelnost a houževnatost, protože interkalující rozvětvené molekuly škrobu podporují méně sesíťovanou zato však pravidelnější strukturu sítě PNIPAm; v kompaktních (neporézních) gelech mají obě plniva velmi silný synergický vyztužující účinek; v případě kompaktních gelů bohatých na škrob bylo dosaženo velmi rychlého a rozsáhlého jednosměrného odbotnění (70% změny nabotnění během 6 minut), zatímco znovu-nabotnění bylo mnohem pomalejší (12-15 hodin); toto může být atraktivní v aplikacích pro uvolňování léčiv; efekt byl přiřazen vlastnostem rozhraní škrob-PNIPAm.
- Velmi atraktivní hydrogely vykazující potenciální odezvu na více podnětů byly získány zabudováním polyanilinu (PANI) jako druhého plniva do porézních gelů PNIPAm/SiO₂; významným úspěchem byla selektivní chemická depozice PANI výlučně uvnitř stěn pórů prekursorových gelů; toho bylo dosaženo dvoustupňovou impregnací; gely vyztužené SiO₂ a PANI zachovávají velmi rychlou odezvu na teplotu, kterou měly prekursorové (75% změny nabotnění za 6 s), přičemž vykazují elektrickou vodivost až 74 000 μ S/cm; tyto gely jsou zajímavé jako potenciální aktuátory, a rovněž jako inteligentní elektrické spínače.

V druhé části práce byly zabudovány **organické fáze plniva** do tuhých anorganických matic ("inverzní kompozity") na bázi polymethylsiloxanových sítí, za účelem zavedení specifických elektrických nebo chemických vlastností.

- V mikro-kompozitech polymethylsiloxan/PANI bylo použito plnivo PANI, které napomáhá elektrické vodivosti (20 000 až 70 000 μ S / cm), což bylo dosaženo při 40 a více hm.% PANI; PANI byl dispergován buď jako koloid (do 9 hm.%) nebo jako mikro-prášek (30–50 hm.%); mikro-kompozity si uchovaly termo-mechanické vlastnosti svých polysiloxanových matic.
- Mikro-kompozity polysiloxan/epoxid byly syntetizovány blendováním polysiloxanové matrice (před vytvrzením) s epoxidovou sítí bohatou na polypropylenoxid; kompozity sloužily jako prekursorové čistě anorganických SiOC pěn získaných pyrolýzou; efektivní, téměř kvantitativní tepelná degradace plniva na plynné produkty byla klíčová; konečné produkty vykazovaly makroporozitu 35–70 obj.% v kombinaci s vysokou pevností v tlaku (až 38 MPa).

List of the articles constituting the Thesis / Seznam publikací zahrnutých do disertační práce

1) "Fast temperature-responsive nanocomposite PNIPAM hydrogels with controlled pore wall thickness: Force and rate of T-response".

Depa K, Strachota A*, Šlouf M, Hromádková J. *European Polymer Journal* **48** (2012) 1997–2007.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.09.007>

IF 2.562

2) "Poly(N-isopropylacrylamide)-SiO₂ nanocomposites interpenetrated by starch: Stimuli-responsive hydrogels with attractive tensile properties".

Depa K, Strachota A*, Šlouf M, Brus J. *European Polymer Journal* **88** (2017) 349–372.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.038>

IF: 3.485

3) "Synthesis of conductive doubly filled poly(N-isopropylacrylamide)-polyaniline-SiO₂ hydrogels."

Depa K, Strachota A*, Šlouf M, Brus J, Cimrová V. *Sensors and Actuators B: Chemical* **244** (2017) 616–634.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.121>

IF 4.758

4) "Preparation of conducting polysiloxane/polyaniline composites."

Depa K, Strachota A*, Stejskal J, Bober P, Cimrová V, Prokeš J, Trchová M, Šlouf M, Hodan J. *Journal of Applied Polymer Science* **132** (2015) article 42429, 1–11.

<http://dx.doi.org/10.1002/app.42429>

IF 1.866

5) "Preparation of finely macroporous SiOC foams with high mechanical properties and with hierarchical porosity via pyrolysis of a siloxane/epoxide composite."

Strachota A*, Černý M, Chlup Z, Rodzeň K, Depa K, Halasová M, Šlouf M, Schweigstillová J. *Ceramics International* **41** (2015) 8402–8410.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.037>

IF 2.758

List of articles not included in the Thesis:

"Foaming of polysiloxane resins with ethanol: A new route to pyrolytic macrocellular SiOC foams."

Strachota A*, Černý M, Chlup Z, Depa K, Šlouf M, Sucharda Z. *Ceramics International* **41** (2015) 13561–13571. (Issue 10, Part A)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.151>

IF 2.758

Conference contributions:

9 posters, 3 presented lectures, 1 co-author lecture at international conferences.

References / Literatura

- (1) Young R.J., Lovell P.A., Introduction to Polymers, Third Edition, CRC Press, **2011**, ISBN-13: 9780849339295.
- (2) Ghosh P., Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites, Third Edition. McGraw-Hill Education, **2011**, ISBN-13: 9780070707047.
- (3) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (**2006**) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (4) Manners I., Polymers and the periodic table: recent developments in inorganic polymer science, *Angewandte Chemie, International Edition*, **1996**, 35, 1603–1621.
- (5) Alemán J., Chadwick A.V., He J., Hess M., Horie K., Jones R.G., Kratochvíl P., Meisel I., Mita I., Moad G., Penczek S., Stepto R.F.T., Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic–organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1801–1829.
- (6) Miri V., Elkoun S., Peurton F., Vanmansart C., Lefebvre J.M., Krawczak P., Seguela R., Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Nylon6-Clay Nanocomposites: Combined Effects of Thermomechanical History, Clay Content, and Cooling Conditions, *Macromolecules* **2008**, 41, 9234–9244.
- (7) Treece M.A., Oberhauser J.P., Soft Glassy Dynamics in Polypropylene–Clay Nanocomposites, *Macromolecules* **2007**, 40, 571–582.
- (8) Sidorenko A., Krupenkin T., Taylor A., Fratzl P., Aizenberg J., *Science* **2007**, 315, 487–490.
- (9) Nagase K., Kobayashi J., Okano T., *J. R. Soc. Interface* **2009**, 6, S293–S309.
- (10) Vashist A., Gupta Y.K., Ahmad S., *J Mater Chem B* **2014**, 2, 147–166.

Curriculum Vitae

Katarzyna Depa

Born: 27.11.1984 in Rzeszów, POLAND

Nationality: Polish

Address: Trzciana 432
36-071 Trzciana
POLAND

E-mail: kaska_depa@vp.pl

Marital status: Unmarried woman

Education:

- **2009-present - PhD studies of Macromolecular Chemistry –**
Charles University in Prague, Faculty of Science (**PřF UK**)
and Institute of Macromolecular Chemistry Academy of Sciences
of the Czech Republic in Prague (**IMC**)
Title of PHD thesis: „Organic-inorganic polymers – synthesis and characterization of hybrid
polymers and nanocomposites“
- **2008-2009 - UNESCO / IUPAC Postgraduate Course in Polymer Science – IMC**
- **2003-2008 - Master studies of Chemistry**
Rzeszów University of Technology, Faculty of Chemistry,
Rzeszów, POLAND
Subject: Technology at Chemistry
Specialty: Technology of Plastics

Language skills:

- Polish - native language
- English - advanced
- German - basic
- Czech - basic

Current position: -since 2014 Production efficiency process engineer, Bosch Siemens Home Appliances,
Rzeszow

Work experience: - **2009-2014** - Institute of Macromolecular Chemistry Academy of
Sciences of the Czech Republic in Prague,
Department of Nanostructured Polymers and Composites

Other professional experience:

- 13.10-15.10.2011**- BASF SE: Training – BASF Insights for PhD Students
- 01.08-28.08.2006**: ZELMER S.A. Technology training with the company
Division of plastic processing
Electroplating plant laboratory
- 03.09.2007-30.09.2007** - Rzeszow University of Technology
Practical training:
Department of Industrial and Materials Chemistry.